

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-297242

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)11月30日

B 32 B 27/30

A-8115-4F

7/02

6804-4F

C 08 F 220/38

MMU

B-8620-4J ※

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全10頁)

⑮ 発明の名称 光学材料

⑯ 特 願 昭63-126918

⑰ 出 願 昭63(1988)5月26日

⑱ 発 明 者 船 江 保 明 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会
社中央研究所内

⑲ 発 明 者 松 田 立 人 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会
社中央研究所内

⑳ 発 明 者 吉 田 政 弘 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会
社中央研究所内

㉑ 発 明 者 山 本 哲 也 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会
社中央研究所内

㉒ 出 願 人 日本触媒化学工業株式 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地
会社

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

光 学 材 料

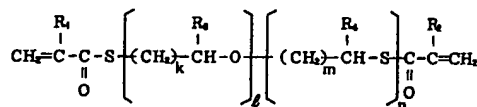
2. 特許請求の範囲

1. 多官能チオアクリレートまたはチオメタクリレート(以下、重合性単量体〔I〕という)の1種または2種以上を必須成分とし、必要により該重合性単量体〔I〕とラジカル共重合可能な他の重合性単量体〔II〕を含む重合性単量体成分から得られる(共)重合体よりなる高屈折率透明性樹脂基材表面に、硬化被膜層をもうけてなることを特徴とする光学材料。

2. 重合性単量体〔I〕として下記一般式(1)~(3)で示される多官能チオアクリレートまたはチオメタクリレートから選ばれる少なくとも1種を用いるものである請求項1に記載の光学材料。

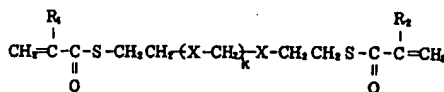
(記)

一般式(1)



(但し、R₁およびR₂はHもしくはCH₃、R₃およびR₄はそれぞれ独立にH、CH₃もしくはOH、kおよびmはそれぞれ独立に1~5の整数、lおよびnはそれぞれ独立に0または1~4の整数である。)

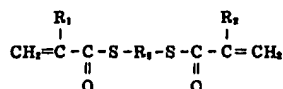
一般式(2)



(但し、R₁、R₂およびkは一般式(1)にかけるのと同じであり、XはOまたはSである。)

一般式(3)

特開平1-297242(2)



(但し、 R_1 および R_2 は一般式(1)におけるのと同じであり、 R_2 はフェニレン基、キシリレン基または核置換されたフェニレン基、キシリレン基である。)

3. 重合性単量体(1)を重合性単量体成分中5重量%以上の量で用いる請求項1または2に記載の光学材料。

4. 硬化被膜層が、熱硬化性シリコン系硬化被膜である請求項1〜3のいずれかに記載の光学材料。

5. 硬化被膜層が、多官能アクリレート系硬化被膜である請求項1〜3のいずれかに記載の光学材料。

6. 硬化被膜層が金属酸化物系硬化被膜である請求項1〜3のいずれかに記載の光学材料。

行なわれる。

一方、光学材料を製造するのに使用する材料は高屈折率の素材である程望ましい。例えばレンズの場合には、高屈折率の材料は低屈折率の材料に比べて同じ焦点距離とするためにそのレンズの厚みをより薄くすることが可能となる。薄いレンズを使用すると光学集成体の中のレンズによつて占められる空間の体積を減らすことができ、光学装置を軽量化する利点が生ずる。また、眼鏡用レンズでは高屈折率の材料から作られたレンズはコバ厚が薄くて、軽量になるのでファッショ性に富む等の利点がある。

〈発明が解決しようとする課題〉

しかしながら、従来から光学材料として用いられているプラスチック材料はこれらの点が十分に満足しうるものとは言い難い。例えばジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂(以下、ADC樹脂という)、ポリメチルメタクリレート(以下、PMMAという)、ポリカーボネート(以下、PCという)等が無色透明性に優れており、

3. 発明の詳細な説明

〈産業上の利用分野〉

本発明は新規な高屈折率透明性樹脂基材表面に硬化被膜層をもうけた光学材料に関する。

〈従来の技術〉

近年、無色透明性のプラスチック材料は、レンズ、プリズム、光導波路のような光学部材、表面に塗装を施したり、顔料等を配合したりしてなるミラー、車輻・船舶その他建築等の分野における装飾材料、建築材料としてあるいは自動車等のグレージング材料として広く用いられるようになった。

一般にプラスチック光学材料は、無機ガラスに比較して軽量で割れにくい等の優れた特徴がある反面、屈折率が低くしかも耐磨耗性、耐擦傷性に劣るという点で問題がある。このような耐磨耗性や耐擦傷性に欠ける欠点は透明性や美観の低下を誘発するのみならず最終的には光学材料としての機能をそ失する。これを防止するために、通常そのプラスチック基材表面にハードコート処理が

プラスチックの光学材料として一般に用いられているが、ADC樹脂及びPMMAは屈折率が1.49〜1.50と小さい。またPCは屈折率が1.58〜1.59と高いが成型時に複屈折が生じやすく、光学的均一性において問題があるうえ、ハードコート層との密着性が悪いため特殊なプライマーや前処理が必要になるほか、樹脂自体が柔らかく傷が付き易いという欠点があった。従つて、上記欠点が改善されたプラスチック材料からなる光学材料の開発が望まれている。

本発明の目的は従来から光学材料に用いられてきたプラスチック材料の利点である軽量性、無色透明性を維持しながらしかもその欠点が改善された光学材料を提供することにある。

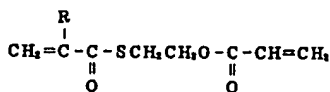
〈課題を解決するための手段および作用〉

本発明者らは、このような現状にかんがみ鋭意検討を重ねた結果、特定構造の含硫黄系重合性単量体を必須成分に用いて得られる樹脂の基材表面に硬化被膜層をもうけた光学材料が、上記問題点を解決し、高屈折率で無色透明性、耐熱性、耐擦

本発明において重合性単量体(1)は、少なくとも1つのチオエステル基と2つ以上の重合性不飽和基とを分子内に有するものであれば特に制限されないが、下記一般式(1)~(3)で示される多官能チオアクリレートまたはメタクリレートを用いると、高屈折率でしかも耐熱性に優れた(共)重合体が得られるので好ましい。

一般式(1)

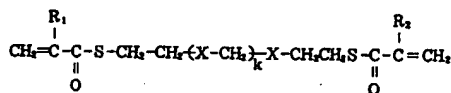
一般式(1)~(3)に該当する重合性単量体(I)としては、例えば〔以下、RはHもしくはCH₃を示す。〕


$$\text{CH}_2=\overset{\overset{\text{R}}{|}}{\text{C}}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\overset{\text{CH}_3}{|}}{\text{C}}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}=\text{CH}_2$$

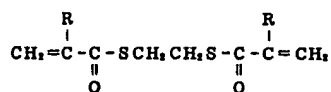
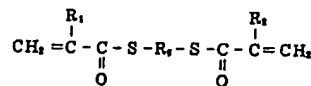
S-2-メタクリロイルオキシエチルチオ(メタ)アクリレート

$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{C}(=\text{O})-\text{S}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_2)-\text{O} \right]_k-\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_3)-\text{O} \right]_m-\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_4)-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2 \right]_n$$

一般式(2)

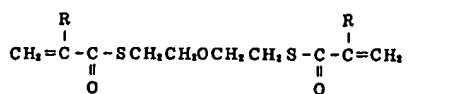


一般式(3)

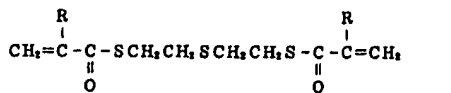

$$\text{CH}_2=\overset{\overset{\text{R}}{|}}{\text{C}}-\overset{\overset{\text{O}}{||}}{\text{C}}-\text{SCH}_2\overset{\overset{\text{CH}_3}{|}}{\text{CH}}-\text{S}-\overset{\overset{\text{O}}{||}}{\text{C}}-\overset{\overset{\text{R}}{|}}{\text{C}}=\text{CH}_2$$
$$\text{CH}_2=\overset{\overset{\text{R}}{|}}{\text{C}}-\overset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\overset{\overset{\text{R}}{|}}{\text{C}}-\overset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}=\text{CH}_2$$
$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{C}(=\text{O})-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{R})=\text{CH}_2$$

1,4-ビス((メタ)アクリロイルチオ)ブタン

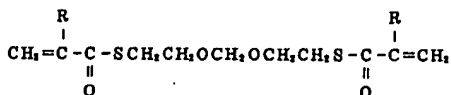
特開平 1-297242 (4)



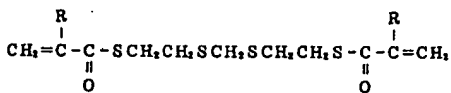
ビス-(2-(メタ)アクリロイルチオエチル)エーテル



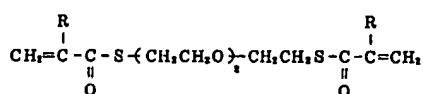
ビス-(2-(メタ)アクリロイルチオエチル)スルフィド



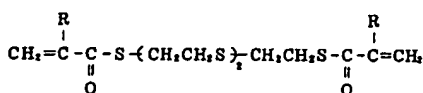
ビス-(2-(メタ)アクリロイルチオエトキシ)メタン



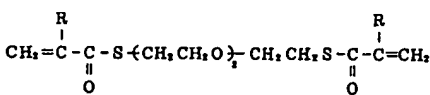
ビス-(2-(メタ)アクリロイルチオエチルチオ)メタン



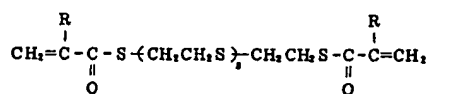
1,2-ビス-(2-(メタ)アクリロイルチオエトキシ)エタン



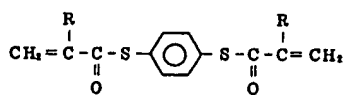
1,2-ビス-(2-(メタ)アクリロイルチオエチルチオ)エタン



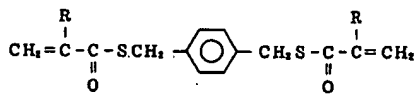
ビス-(2-(2-(メタ)アクリロイルチオエトキシ)エチル)エーテル



ビス-(2-(2-(メタ)アクリロイルチオエチルチオ)エチル)スルフィド



1,4-ビス((メタ)アクリロイルチオ)ベンゼン



1,4-ビス((メタ)アクリロイルチオメチル)ベンゼン

等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

本発明で提供される光学材料の基材である高屈折率樹脂は、重合性単量体(1)の1種または2種

以上のみを用いて得られる重合体からなるものであつてもよいが、必要により他の重合性単量体(II)を共重合成分に用いて得られる重合体からなるものであつてもよい。使用できる他の重合性単量体としては、重合性単量体(1)とラジカル共重合可能なものであれば特に制限されず、単官能モノマー、重合性単量体(1)に該当しない多官能モノマーの他、オリゴマーと総称される重合性高分子が使用でき、その単独重合体の屈折率が1.48以上のものが好ましい。

重合性単量体(II)としては、例えば単官能アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル類、多官能アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル類、2-ハロゲンアクリル酸エステル類、単官能チオアクリル酸エステルおよびチオメタクリル酸エステル類、不飽和ニトリル類、アクリルアミドおよびメタクリルアミド類、アリルエステル、アリルエーテルおよびアリルカーボネート類、ビニル芳香族類、反応性オリゴマー類等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用い

特開平1-297242(5)

ることができる。

本発明で提供される光学材料の基材である高屈折率樹脂において、重合性単量体(I)は、重合体に高屈折率と架橋構造とを付与せしめ、よつて耐熱性に優れ、切削加工や玉摺加工時に融着や目詰りが生じにくく、加工時に樹脂分が付着することのない高屈折率透明性樹脂基材としての(共)重合体を得るために用いるものである。このような特徴を十分に発現させるために、重合性単量体(I)の使用量は重合性単量体成分中、5重量%以上が好ましく、更に好ましくは10重量%以上である。5重量%未満の量では重合性単量体(I)の高屈折率化に及ぼす寄与が小さくなるとともに、架橋密度が小さくなり耐熱性や切削加工性、玉摺加工性等の向上に対する効果が小さい。

重合性単量体(II)は得られる高屈折率樹脂の高屈折率を考慮して、必要によりその種類と使用量を適宜選択して用いるのであるが、高屈折率でしかも無色透明性に優れた樹脂を得るうえで、好ましくはその使用量を重合性単量体成分中、95重量

%未満、より好ましくは90重量%未満とするのが好適である。

本発明で提供される光学材料に高屈折率透明性樹脂基材として用いる(共)重合体は、重合性単量体(I)を必須成分とし、必要により重合性単量体(II)を含む重合性単量体成分をラジカル重合して高屈折率樹脂とすることにより達成される。ラジカル重合の方法は特に制限されることがなく、従来から周知の方法を採用することができるが、その具体例としては、例えば

- ① 重合性単量体成分をラジカル重合開始剤の存在下に加熱重合する方法、
- ② 重合性単量体成分を光増感剤の存在下に紫外線重合する方法、
- ③ 重合性単量体成分を電子線重合する方法等を挙げることができる。

①の方法は最も一般的な方法であり、装置も簡便である上に、ラジカル重合開始剤も比較的安価である。

②の方法による場合は、硬化速度が速く、重合

時間を短かくすることができる。

③の方法では、ラジカル重合開始剤や光増感剤の不存在下でも重合できるので、高屈折率樹脂中の不純物の混入を少なくすることもできる。

本発明において①～③のいずれの方法によるかは、高屈折率樹脂に所望される性能に応じて適宜選択すればよく、場合によつては複数個の方法を組み合わせてもよい。

本発明で提供される光学材料の基材に用いる高屈折率透明性樹脂は、公知の顔料、例えば紫外線吸収剤、酸化防止剤、防滴剤、着色剤等を適宜含んでいてもよい。

本発明で高屈折率透明性樹脂基材の表面にもうける硬化被膜層は、従来からプラスチック光学材料の表面硬度の改良に用いられてきた各種コーティング剤の被膜が制限なく使用でき、例えば多官能アクリレート系ハードコート剤、アミノ樹脂系ハードコート剤、シリコン系ハードコート剤および金属酸化物系ハードコート剤等の被膜が挙げられるが、該高屈折率透明性樹脂基材の透明性を損

なわずに密着性と耐擦傷性に優れた被膜が得られる点で、多官能アクリレート系ハードコート剤、シリコン系ハードコート剤および金属酸化物の被膜であるのが好ましい。多官能アクリレート系ハードコート剤はポリオールと(メタ)アクリル酸とのポリエステル化合物、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(メタ)アクリロイロキシエチルイソシアヌレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートおよび α, ω -ジ(メタ)アクリレート-(ビス)トリメチロールプロパン-テトラヒドロフタレート等の1種以上を主成分とするものであり、該ハードコート剤を高屈折率樹脂基材の表面に塗

特開平1-297242 (6)

布、必要により乾燥した後硬化して硬化被膜層とすることができる。硬化は紫外線および電子線等の活性エネルギー線や加熱によつて容易に行なうことができ、その際、例えばベンゾインエチルエーテル等の光重合開始剤やベンゾイルパーオキサイドおよびアゾビスイソブチロニトリル等のラジカル重合開始剤が適宜量含まれていても良い。シリコン系ハードコート剤は、分子内に珪素原子に直結する加水分解性基を2個以上有する有機珪素化合物、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリメトキシメチルシラン、トリエトキシメチルシラン、トリメトキシエチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、テトラクロロシランおよびトリクロロメチルシラン等の1種以上を主成分としてなるものであり、該ハードコート剤を高屈折率樹脂基材の表面に塗布、必要により乾燥した後加熱硬化して硬化被膜層とすることができる。その際、パラトルエンスルホン酸に代表される硬化触媒が適宜量含まれていても良い。金属酸化物は、例えば

酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化シリコンおよび酸化アルミニウム等を挙げることができ、真空蒸着、スパッタリング法、イオンプレーティング法等により高屈折率樹脂基材の表面に該金属酸化物の硬化被膜層を形成させることができる。

本発明の光学材料は前記(共)重合体を所望の形状に賦形してなる高屈折率透明性樹脂基材の表面に上記硬化被膜層をもうけてなるものであるが、該樹脂基材が多官能チオアクリレートまたはチオメタクリレートを用いてなる上に、基材自体の硬度も高く、耐熱性も良いため、熱硬化型のハードコート剤の硬化温度を高く設定できるので、ハードコート層の硬度が高くなり、硬化被膜層の樹脂基材に対する密着性は高度なものとなる。

また、ハードコート層との密着性をより一層向上させるために、プライマー処理、プラズマ処理等を行なつてもよく、得られた光学材料は必要により反射防止コートやフィルムをラミネートしてもよい。

〈発明の効果〉

本発明により提供される光学材料は、高屈折率でしかも無色透明性、耐擦傷性に優れ、耐熱性、切削加工性、ハードコートとの密着性等も優れているので、例えばレンズ、プリズム、光ディスク、光導波路等の基材、部材として、更に顔料、充填剤等を配合して、カラースクリーン、装飾用、建材用成型物にも使用できる。本発明はこのような特徴を有する光学材料を提供するものである。

〈実施例〉

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

参考例1

1,2-ビス(メタクリロイルチオ)エタン100重量部と2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルパレロニトリル)0.5重量部との混合物を2枚のガラス板とシリコンラバー製ガasketよりなるモールド中に注入し、50℃で6hr、60℃で16hr、更に90℃で2hr加熱し重合させた。得られた高屈折率樹脂基材(a)(厚み3mm)は無色透明であった。

実施例1

参考例1で得た高屈折率樹脂基材(a)をイソプロピルアルコールで洗浄した後、熱硬化型シリコン系ハードコート剤(日本精化製NSC-1000)を20cm/分の引上速度でデイツピングすることによって塗付した。この板を30分間風乾した後、120℃で2時間焼付け処理し、硬化被膜層を形成させて高屈折率光学材料(A)を得た。この高屈折率光学材料(A)は無色透明で変形、そりは認められなかった。この高屈折率光学材料(A)の物性を第1表に示した。

参考例2

ビス-(2-メタクリロイルチオエチル)スルフィド50重量部、スチレン40重量部、アクリロニトリル10重量部、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルパレロニトリル)0.1重量部と1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)0.1重量部との混合物を参考例1と同様のモールド中に注入し、50℃で3時間加熱した後2時間かけて110℃まで徐々に昇温し、更に110℃

特開平1-297242 (7)

で2時間加熱し重合して硬化被膜層を形成させた。
得られた高屈折率樹脂基材(b) (厚み3mm)は無色透明であつた。

実施例2

参考例2で得た高屈折率樹脂基材(b)を実施例1と同様にして高屈折率光学材料(B)を得た。この高屈折率光学材料(B)は無色透明で変形、そりは認められなかつた。この高屈折率光学材料(B)の物性を第1表に併せて示した。

実施例3

参考例2で得た高屈折率樹脂基材(b)をイソプロピルアルコールで洗浄した後、多官能アクリル系ハードコート剤(藤倉化成樹脂製フジハード)を20cm/分の引上速度でディップングすることで塗付した。この板を赤外線灯で5分間乾燥し冷却した後UVランプで1分間照射し、硬化被膜層を形成させて高屈折率光学材料(C)を得た。この高屈折率光学材料(C)は無色透明であつた。この高屈折率光学材料(C)の物性を第1表に併せて示した。

の操作をくり返して比較用光学材料^(D')を得、それぞれの物性を第1表に併せて示した。

参考例3~15

参考例2において、重合性単量体成分の組成を第2表に示した通りとする以外は、参考例2と同様の操作を繰り返して、高屈折率樹脂基材(c)~(o)を得た。

実施例5~17

参考例3~15で得られた高屈折率樹脂基材(c)~(o)を用い、それぞれに第2表に示した硬化被膜層を形成させて高屈折率光学材料(E)~(Q)を得、それぞれの物性を第2表に示した。なお、硬化被膜層を形成させるため各ハードコート剤の使用方法は実施例1~4の方法に準じた。

実施例4

参考例2で得た高屈折率樹脂基材(b)をイソプロピルアルコールで洗浄した後、真空蒸着法で酸化ジルコニウムのハードコートをし、硬化被膜層を形成させて高屈折率光学材料(D)を得た。この高屈折率光学材料(D)は無色透明であつた。この高屈折率光学材料(D)の物性を第1表に併せて示した。

比較例1

参考例1で得た高屈折率樹脂基材(a)を比較用高屈折率光学材料(A')とし、その物性を第1表に併せて示した。

比較例2~4

実施例1における高屈折率樹脂基材(a)の代わりにそれぞれ^{PC}ポリカーボネートおよび^{APC}アクリルポリカーボネート樹脂基材を用いる以外は実施例1と同様の操作をくり返して比較用光学材料^(B')および^(C')を得、実施例3における高屈折率樹脂基材(b)の代わりに^{PMMA}ポリメタクリレート樹脂基材を用いる以外は実施例3と同様

特開平 1-297242 (8)

第 1 表

	高屈折率 光学材料	高屈折率 樹脂基材	重合性単量体組成 (重量部)	屈折率	硬化被覆層に用 いたハードコート剤	全光線 透過率(%)	鉛筆硬度	耐擦傷性	耐熱性	密着性
実施例 1	(A)	(a)	BMTE 100	1.608	熱硬化シリコン	92	8H	A	○	○
" 2	(B)	(b)	BMTE 50 St 40 AN 10	1.596	熱硬化シリコン	91	8H	A	○	○
" 3	(C)	(b)	BMTE 50 St 40 AN 10	1.596	UV硬化アクリル	91	8H	A	○	○
" 4	(D)	(b)	BMTE 50 St 40 AN 10	1.596	熱硬化シリコン	91	8H	A	○	○
比較例 1	比較用(A')	(a)	BMTE 50 St 40 AN 10	1.596	—	92	4H	B	○	—
" 2	比較用(B')	PC		1.591	熱硬化シリコン	89	2H	B	○	△
" 3	比較用(C')	アクリル		1.501	熱硬化シリコン	92	8H	A	○	○
" 4	比較用(D')	PMMA		1.493	UV硬化アクリル	92	7H	A	×	○

第 2 表

	高屈折率 光学材料	高屈折率 樹脂基材	重合性単量体組成 (重量部)	屈折率	硬化被覆層に用 いたハードコート剤	全光線 透過率(%)	鉛筆硬度	耐擦傷性	耐熱性	密着性
実施例 5	(E)	(c)	BMTE 70 St 20 BzMA 10	1.601	熱硬化シリコン	91	8H	A	○	○
" 6	(F)	(d)	BMTE 60 St 20 TBPMA 20	1.609	"	90	8H	A	○	○
" 7	(G)	(e)	BMTE 50 BzMA 20 Br ₂ BMEPP 30	1.595	UV硬化アクリル	91	8H	A	○	○
" 8	(H)	(f)	BMTE 60 BzMA 20 TBPMA 20	1.595	"	91	8H	A	○	○
" 9	(I)	(g)	BMTE 50 St 40 AN 10	1.585	熱硬化シリコン	91	8H	A	○	○
" 10	(J)	(h)	BMTE 50 St 40 AN 10	1.573	"	90	7H	A	○	○
" 11	(K)	(i)	BMTE 50 St 40 AN 10	1.598	"	91	7H	A	○	○

特開平1-297242(9)

第 2 表 (つづき)

	高屈折率 光学材料	高屈折率 樹脂素材	重合性単量体組成 (重量部)	屈折率	硬化液膜 ⁽¹⁾ を用いた ハードコート剤	全光線 透過率(%)	鉛筆硬度	耐擦傷性	耐熱性	密着性
実施例12	(L)	(j)	BMTEs 30 SBzMA 50 St 10 AN 10	1.608	熱硬化シリコン	90	7H	A	○	○
" 13	(M)	(k)	BMTEEE 50 St 30 MCA 20	1.565	"	90	8H	A	○	○
" 14	(N)	(l)	BMTEEE 50 St 30 MTMA 20	1.578	"	91	8H	A	○	○
" 15	(O)	(m)	BMTMB 30 St 30 BzMA 30 TeEDMA 10	1.584	"	90	8H	A	○	○
" 16	(P)	(n)	BMTEs 50 BMTEEE 30 St 20	1.597	"	91	7H	A	○	○
" 17	(Q)	(o)	BMTEs 100	1.616	"	91	8H	A	○	○

(注) 物性評価は以下のように行つた。

- ・屈折率…アツベ屈折計を用いて測定した。
- ・全光線透過率…濁度計を用いて測定した。
- ・鉛筆硬度…JIS K-5400に準じて測定した。
- ・耐擦傷性…~~1000g~~のステールウールを用いて傷のつき具合を以下の基準で判定した。
A…強くこすつても全く傷がつかないか、かすかにつく。
B…強くこすると傷がつく。
C…傷がつく。
- ・耐熱性…120℃の熱風乾燥機中に3時間入れ、その際のそり等の変形、着色の程度を観察した。全く変形、着色のないものを○印で示し、変形の認められるものは×印で示した。
- ・密着性…ゴバン目テスト(セロテープはく離)を行い、はがれないものを○印で示し、一部はがれのあるものは△印で示した。

BMTE	1,2-ビス(メタクリロイルチオ)エタン
BMTEE	ビス-(2-メタクリロイルチオエチル)エーテル
BMTEs	ビス-(2-メタクリロイルチオエチル)スルフィド
BMTEEE	1,2-ビス-(2-メタクリロイルチオエトキシ)エタン
BMTMB	1,4-ビス(メタクリロイルチオメチル)ベンゼン
BzMA	ベンジルメタクリレート
St	スチレン
TBPMA	2,4,6-トリプロモフェニルメタクリレート
Br ₃ BMEPP	2,2-ビス-(3,5-ジプロモ-4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン
MTMA	S-メチルチオメタクリレート
SBzTMA	S-ベンジルチオメタクリレート
AN	アクリロニトリル
TeEDMA	テトラエチレンジリコールジメタクリレート
MCA	メチル-2-クロロアクリレート

尚、表中の重合性単量体組成の略称はそれぞれ以下の重合性単量体を表わす。

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

特開平 1-297242 (10)

第 1 頁の続き

⑥Int. Cl. 4

C 08 F 220/38
C 08 J 7/04
G 02 B 1/04

識別記号

MMV

庁内整理番号

A-8620-4 J
K-7446-4 F
7102-2 H

⑦発 明 者 高 谷

昭 夫

大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 日本触媒化学工業株式会
社中央研究所内

TRANSLATION

(19) Japanese Patent Office
 (11) Japanese Unexamined Patent Application Publication (Kokai) No. H01-297242
 (12) Japanese Patent Official Gazette (A)
 (43) Publication Date: November 30, 1989
 (51) Int. Cl.⁴ ID No. Interoffice File No.
 B 32 B 27/30 A-8115-4F
 7/02 6804-4F
 C 08 F 220/38 MMU B-8620-4J
 C 08 F 220/38 MMV A-8620-4J
 C 08 J 7/04 K-7446-4F
 G 08 B 1/04 7102-2H
 Examination required? No. No. of claims: 6 (Total of 10 pages)

(54) Title of the Invention: Optical Material
 (21) Application No.: S63-126918
 (22) Filing Date: May 26, 1988

(72) Inventor:
 Yasuaki Funae
 Central Research Center
 Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.
 5-8 Nishiotabi-cho, Suita City, Osaka, Japan

(72) Inventor:
 Yasuaki Funae
 Central Research Center
 Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.
 5-8 Nishiotabi-cho, Suita City, Osaka, Japan

(72) Inventor:
 Tatsuto Matsuda
 Central Research Center
 Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.
 5-8 Nishiotabi-cho, Suita City, Osaka, Japan

(72) Inventor:
 Masahiro Yoshida
 Central Research Center
 Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.
 5-8 Nishiotabi-cho, Suita City, Osaka, Japan

(72) Inventor:
 Tetsuya Yamamoto
 Central Research Center
 Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.
 5-8 Nishiotabi-cho, Suita City, Osaka, Japan

(72) Inventor:
 Akio Takaya
 Central Research Center
 Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.
 5-8 Nishiotabi-cho, Suita City, Osaka, Japan

(71) Applicant: Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.
5-1 Koraibashi, Higashi-ku, Osaka City, Osaka, Japan

Specification

1. Title of Invention

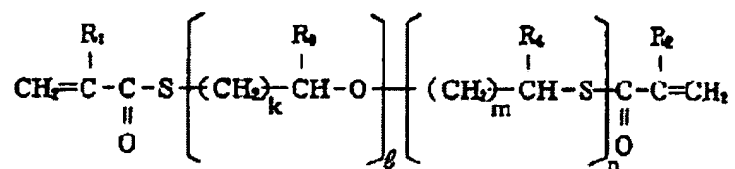
Optical material

2. Claims

1. An optical material wherein a hard coat layer is created on a high refractive-index transparent resin substrate surface comprising (co)polymers obtained from polymerizable monomer components including 1 or 2 or more types of multifunctional thioacrylate or thiomethacrylate (referred to below as polymerizable monomer [I]) as essential components together with other polymerizable monomers [II] that are necessary for the radical copolymerization of said polymerizable monomer [I].

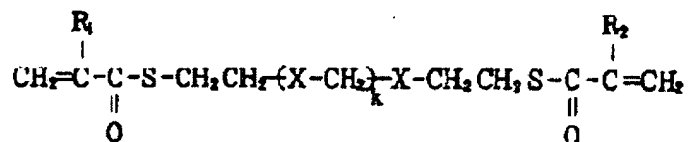
2. An optical material as recited in Claim 1 wherein at least 1 type of the polymerizable monomer [I] used is selected from the multifunctional thioacrylates or thiomethacrylates shown in generic formulas (1) through (3).

Generic Formula (1)



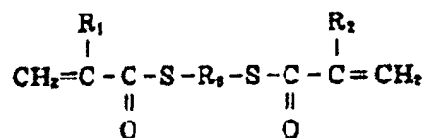
(provided that R_1 and R_2 are H or CH_3 , R_3 and R_4 are each independently H, CH_3 , or OH, k and m are each independently an integer from 1-5, and l and n are each independently the integer 0 or an integer from 1-4.)

Generic Formula (2)



(provided that R_1 , R_2 and k are the same as in Generic Formula (1), and that X is O or S.)

Generic Formula (3)



(provided that R_1 and R_2 are the same as in Generic Formula (1), R_5 is a phenyl group or xylyl group, or a nuclear-substituted phenyl group or xylyl group.)

3. The optical material as recited in either of Claims 1 or 2 wherein the quantity of polymerizable monomer [I] used is 5 weight% of the polymerizable monomer components.

4. The optical material as recited in any of Claims 1 through 3 wherein the hard coat layer is a thermosetting silicone hard coating.

5. The optical material as recited in any of Claims 1 through 3 wherein the hard coat layer is a multifunctional acrylic hard coat.

6. The optical material as recited in any of Claims 1 through 3 wherein the hard coat layer is a metal oxide hard coating.

3. Detailed description of the invention

<Field of industrial application>

The present invention concerns an optical material in which a hard coat layer is created on a novel high refractive-index transparent resin substrate surface.

<Prior Art>

Recently, colorless transparent plastic materials have been used widely in lenses, prisms, waveguide optical materials, in the applying¹ of coatings to surfaces, in combining with pigments to form mirrors, for decorative materials in the areas of automobiles, ships and other kinds of construction, and in glazing materials for use in construction materials or in automobiles.

Plastic optical materials, in general, are characterized by excellent properties such as being lightweight and non-splintering as compared to inorganic glass, but on the other hand they have problems such as a low refractive index as well as inferior abrasion resistance and scratch resistance. The disadvantages of abrasion resistance and scratch resistance will not only induce diminished transparency and appearance but will ultimately cause the optical material to lose its ability to function. In order to prevent this, usually a hard coat treatment will be applied to the plastic substrate surface.

At the same time, it is desirable to use a raw material with a high index of refraction to produce the optical material. In the case of a lens, for example, when compared to a material with a low index of refraction, a lens made from a material with a high index of refraction can be thinner and still achieve the same focal length. An optical aggregate that uses thin lenses can have a reduced volume of space between the lenses of the aggregate, which confers the advantage of the optical device being lightweight and miniaturized. Moreover, eyeglass lenses made from a material with a high refractive-index can have a thinner cover thickness, with the advantage of becoming more lightweight and fashionable.

<Problem to be Solved by the Invention>

Nevertheless, it is hard to say that the plastic materials currently being used as optical materials are sufficiently satisfactory. For example, plastic optical materials with excellent colorless transparency, such as diethylene glycol bis-allyl carbonate resin (referred to below as ACD resin), poly(methyl methacrylate) (referred to below as PMMA), polycarbonate (referred to below as PC), can generally be used, but the index of refraction being 1.49-1.50 for ADC resin and PMMA resin is low. Moreover, PC has disadvantages such as with a high refractive index of 1.58-1.59, it can easily develop birefringence during molding, which produces problems for optical homogeneity; in addition to the need for applying a special primer or pretreatment because of the poor adhesive properties of the hard coat layer, the properties of the resin itself make it easily scratched. Accordingly, it would be desirable to develop an optical material comprising a plastic material where the above disadvantages had been ameliorated.

The object of the present invention is to offer an optical material that maintains the advantages of the current plastic materials used as optical materials, such as being lightweight and having colorless transparency, while at the same time ameliorating the disadvantages.

<Means and Actions to Solve the ~~Point at Issue~~ Problem>

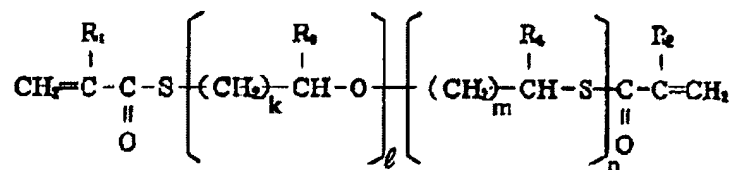
The present inventors, taking into account the results of a careful examination of the present situation, were able to solve the above points at issue by discovering an optical material in which a hard coat layer is created on the surface of a resin substrate obtained by using sulfur-containing polymerizable monomers of defined structure as essential components, said material having a high refractive index with excellent colorless transparency, heat resistance and scratch resistance, thereby accomplishing the completion of the present invention.

¹ A misspelling of this word was corrected in the source document <translator>.

In other words, the present invention concerns an optical material wherein a hard coat layer is created on a high refractive-index transparent resin substrate surface comprising polymers obtained from polymerizable monomer components including 1 or 2 or more types of multifunctional thioacrylate or thiomethacrylate (referred to below as polymerizable monomer [I]) as essential components together with other polymerizable monomers [II] that are necessary for the radical copolymerization of said polymerizable monomer [I].

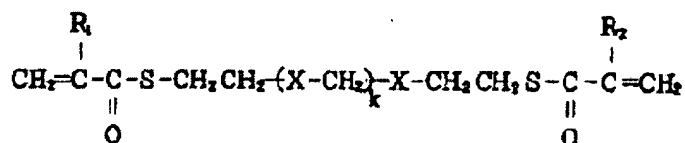
Although the polymerizable monomer [I] in the present invention is not limited in any particular way to a molecule possessing at least 1 thioester group and 2 or more polymerizable unsaturated groups, a preferred (co)polymer with a high refractive index as well as excellent heat resistance obtained by using multifunctional thioacrylates or thiomethacrylates can be as shown in generic formulas (1) through (3) below.

Generic Formula (1)



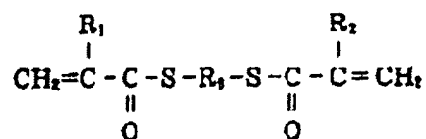
(provided that R_1 and R_2 are H or CH_3 , R_3 and R_4 are each independently H, CH_3 , or OH, k and m are each independently an integer from 1-5, and l and n are each independently the integer 0 or an integer from 1-4.)

Generic Formula (2)



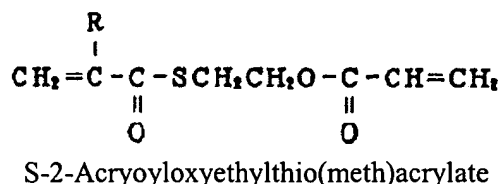
(provided that R_1 , R_2 and k are the same as in Generic Formula (1), and that X is O or S.)

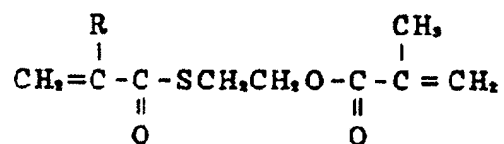
Generic Formula (3)



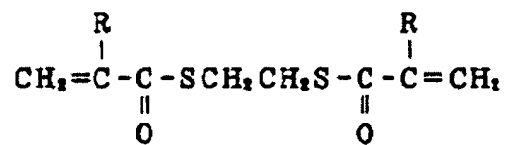
(provided that R_1 and R_2 are the same as in Generic Formula (1), R_5 is a phenyl group or xylyl group, or a nuclear-substituted phenyl group or xylyl group.)

Examples of polymerizable monomers [I] corresponding to generic formulas (1)-(3) [below, where R indicates H or CH_3] such as

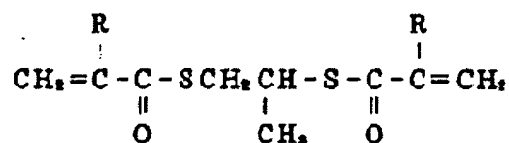




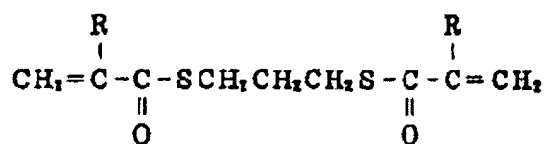
S-2-Methacryoyloxyethylthio(meth)acrylate



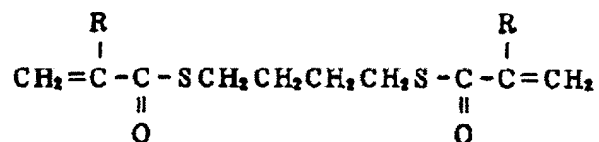
1,2-bis-((Meth)acryloylthio)ethane



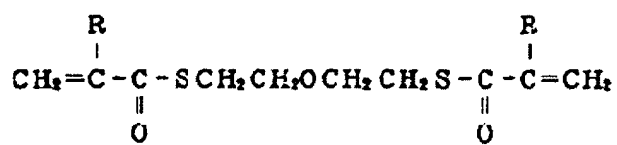
1,2-bis-((Meth)acryloylthio)propane



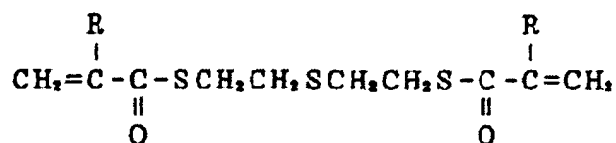
1,3-bis-((Meth)acryloylthio)propane



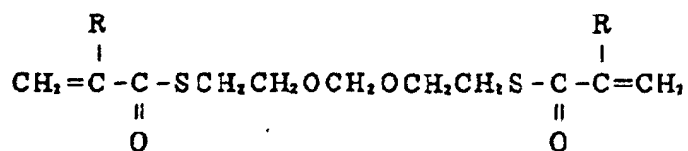
1,4-bis-((Meth)acryloylthio)butane



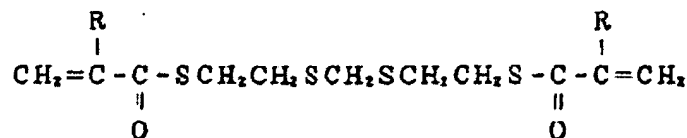
bis-(2-(Meth)acryloylthioethyl) ether



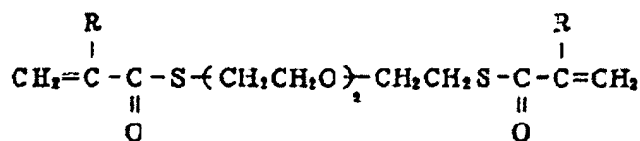
bis-(2-(Meth)acryloylthioethyl) sulfide



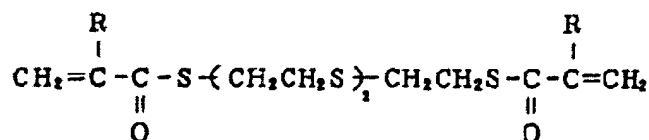
bis-(2-(Meth)acryloylthioethoxy)methane



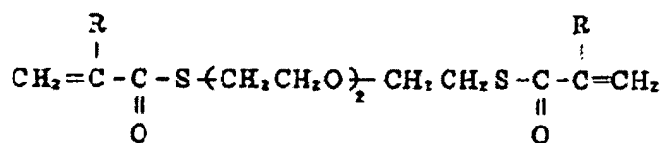
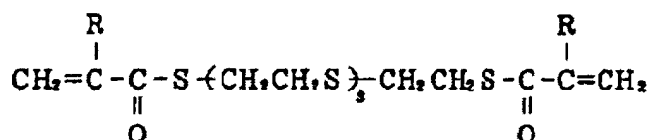
bis-(2-(Meth)acryloylthioethylthio)methane



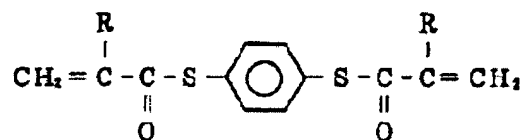
1,2-bis-(2-(Meth)acryloylthioethoxy)ethane



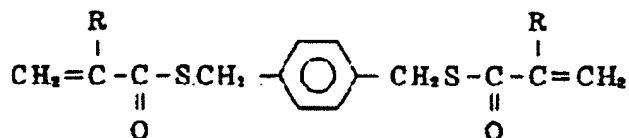
1,2-bis-(2-(Meth)acryloylthioethylthio)ethane

bis-(2-(2-(Meth)acryloylthioethoxy)ethyl) ether²

bis-(2-(2-(Meth)acryloylthioethylthio)ethyl) sulfide



1,4-bis-((Meth)acryloylthio)benzene



1,4-bis-((Meth)acryloylthiomethyl)benzene

and the like can be named, although they are not limited in any way to these examples.

For the high refractive-index resin that is the substrate of the optical material offered by the present invention, materials that comprise polymers obtained by using 1 or 2 or more types of only polymerizable monomer [I] are desirable, but materials that comprise polymers obtained by using other polymerizable

² The structure depicted has a minor error – the subscript for the (CH₂CH₂O) group should be 3 instead of 2 <translator>.

monomers [II] as needed as copolymer components are also desirable. Other polymerizable monomers that can be used, although not limited in any particular way to those that can be radical copolymerized with the polymerizable monomer [I], are monofunctional monomers, in addition to polyfunctional monomers that do not correspond to polymerizable monomers [I], and the polymeric macromolecules generally referred to as oligomers can be used, and it is preferable for the index of refraction of the individual polymers to be 1.48 or higher.

Examples of the types of polymerizable monomers [II] that can be mentioned include monofunctional acrylate esters and methacrylate esters, polyfunctional acrylate esters and methacrylate esters, 2-haloacrylate³ esters, monofunctional thioacrylate esters and thiomethacrylate esters, unsaturated nitriles, acrylamides and methacrylamides, allyl esters, allyl ethers and allyl carbonates, vinyl aromatics, and reactive oligomers, where 1 or 2 or more of these types can be used.

For the high refractive-index resin that is the substrate of the optical material offered by the present invention, the polymerizable monomer [I] can be used to obtain a (co)polymer that is a high refractive-index transparent resin substrate wherein the polymer is endowed with a high refractive index and a cross-linked structure, from which it will have excellent heat resistance, cohesiveness during cutting and lens edging operations, a low tendency to jam up, and where the resin does not adhere to the processing equipment. In order to manifest these characteristics adequately, the amount used of the polymerizable monomer [I] among the polymerizable monomer components is preferably 5 weight% or more and further preferably 10 weight% or more. With an amount of less than 5 weight%, the contribution by the polymerizable monomer [I] to making a high refractive index will be small, and the lower degree of crosslinking will result in correspondingly smaller improvements in the heat resistance, and in the cutting and lens edging processability.

It is necessary to consider the refractive index of the high refractive-index resin obtained from polymerizable monomer [II] in selecting a suitable type and use amount, but with a high refractive index the resin obtained must still have excellent colorless transparency, so that the ideal amount of the polymerizable monomer [II] used among the polymerizable monomer components is preferably less than 95 weight%, and more preferably less than 90 weight%.

The (co)polymer employed as the high refractive-index transparent resin substrate for the optical material offered by the present invention is accomplished as the high refractive-index resin from a radical polymerization of polymerizable monomer components including polymerizable monomer [I] as the principal component and polymerizable monomer [II] as necessary. Although not limited in any particular way to the radical polymerization method, any methods known previously can be used, but concrete examples may be mentioned such as:

- (1) The method of thermal polymerization of the polymerizable monomers in the presence of a radical initiator⁴;
- (2) The method of UV polymerization of the polymerizable monomers in the presence of a photosensitizer; and,
- (3) The method of electron beam polymerization of the polymerizable monomers.

Method (1) is the most general method, the apparatus is the simplest, and the radical polymerization initiator is relatively inexpensive.

In method (2), the curing rate is fast, and the time required for polymerization can be short.

In method (3), the polymerization can be carried out in the absence of a radical polymerization initiator or a photosensitizer, so that fewer impurities are incorporated into the high refractive-index resin.

The selection of which of the methods (1) through (3) of the present invention is used can be made on the basis of which is the best with respect to the desired properties of the high refractive-index resin, and a plurality of methods may optionally be combined depending on the case.

³ A misspelling of this word was corrected in the source document <translator>.

⁴ This word was written incorrectly in the original with a similar kanji, and the current version stands corrected <translator>.

For the high refractive-index transparent resin used as the substrate in the optical material offered by the present invention, commonly known additives may optionally be included as appropriate, such as UV absorbents, antioxidants, drip-proofing agents, or colorants.

The hard coat layer created on the surface of a high refractive-index transparent resin substrate of the present invention employs improvements in the surface hardness of the previous plastic optical materials, without being limited to coatings made of any type of coating agent, so that examples that can be mentioned include multifunctional acrylate hard coating agents, amino resin hard coating agents, silicone hard coating agents and metal oxide hard coating agents, but in order not to damage the transparency of said high refractive-index transparent resin substrate, and from the point of view that the coating should have excellent adhesion and scratch resistance, coatings from a multifunctional acrylate hard coating agent, silicone hard coating agent and a metal oxide hard coating agent are preferable. A multifunctional acrylate hard coating agent will have one or more principal constituents such as a polyester compound from a polyol and (meth)acrylic acid, for example ethylene glycol di-(meth)acrylate, propylene glycol di-(meth)acrylate, diethylene glycol di-(meth)acrylate, triethylene glycol di-(meth)acrylate, trimethylolpropane tri-(meth)acrylate, tris-2-(meth)acryloyloxyethylisocyanurate,⁵ glycerin tri(meth)acrylate, pentaerythritol tri-(meth)acrylate, pentaerythritol tetra-(meth)acrylate, dipentaerythritol hexa-(meth)acrylate and α,ω -di-(meth)acrylate-(bis-trimethylolpropane)-tetrahydrophthalate, said hard coating agent being applied to the surface of the high refractive-index resin substrate, and after any necessary drying step, being cured to give a hard coat layer. The curing can be carried out easily with activation energy radiation such as UV radiation or electron beam radiation, or through heating, and in this regard it is preferable to include a suitable quantity of a photoinitiator such as benzoin ethyl ether or a radical initiator such as benzoyl peroxide or azo-bis-isobutyronitrile. The silicone hard coating agent will be an organosilicon compound that possesses 2 hydrolyzable groups directly linked to the silicon atom within the molecule, for which the main components will comprise 1 or more types such as, for example, tetramethoxysilane, tetraethoxysilane, trimethoxymethylsilane, triethoxymethylsilane, trimethoxyethylsilane, dimethoxydimethylsilane, diethoxydimethylsilane, tetrachlorosilane and trichloromethylsilane, said hard coating agent being applied to the surface of the high refractive-index resin substrate, and after any necessary drying step, being cured to give a hard coat layer. In this regard, it is preferable to include a suitable quantity of a curing catalyst as represented by *para*-toluenesulfonic acid. Examples of metal oxides that can be mentioned include zirconium oxide, titanium oxide, silicon oxide and aluminum oxide, where the hard coat layer of said metal oxide can be formed on the surface of the high refractive-index transparent resin substrate through the use of such methods as vacuum deposition, the sputtering method or the ion plating method.

For the optical material of the present invention, the hard coat layer is created on the surface of the high refractive-index transparent resin substrate from the (co)polymer incorporated in the desired form, but when polyfunctional thioacrylate or thiomethacrylate is used as the resin substrate, in order for the substrate itself also to have a high degree of hardness and favorable heat resistance, a high temperature thermal curing of the thermoset-type hard coating agent can be carried out so that the hard coat layer becomes very hard and there is increased adhesion with the resin substrate of the hard coat layer.

Moreover, in order to have an even greater increase in the adhesion of the hard coat layer, it is desirable to carry out a primer treatment or a plasma treatment, and the optical material obtained may optionally be laminated with an anti-reflective coating or film if necessary.

<Effect of the Invention>

The optical material offered by the present invention has a high refractive index and at the same time excellent colorless transparency, scratch resistance, heat resistance, cutting processability, and excellent adhesion of the hard coating, and can be used for example for lenses, prisms, optical discs, as material or components for optical waveguides, and furthermore in combination with pigments or fillers for color

⁵ A misspelling at the beginning of this word was corrected in the source document <translator>.

screens, for use in decoration or as a molding material for construction. The present invention offers an optical material that possesses such characteristics.

<Embodiments>

Concrete embodiments of the present invention are described below.

Reference example 1

A mixture of 100 parts by weight of 1,2-bis-(methacryloylthio)ethane and 0.5 parts by weight of 2,2'-azobis-(2,4-dimethylvaleronitrile) were poured into a mold consisting of two glass plates with a silicone wrapper-type gasket, and polymerization was carried out by heating at 50 °C for 6 hr, 60 °C for 16 hr, and then 90 °C for 2 hr. The high refractive-index resin substrate [a] obtained (thickness 3 mm) was colorless and transparent.

Embodiment 1

After the high refractive-index resin substrate [a] obtained in Reference Example 1 was washed in isopropyl alcohol, a thermosetting silicone hard coating agent (NSC-1000, Nippon Fine Chemical Co., Ltd.) was applied by dipping at a withdrawal rate of 20 cm/min. After this plate was air dried for a period of 30 min, it underwent a baking treatment at 120 °C for 2 hr, to obtain high refractive-index optical material [A] with a hard coat layer molded on. No change in the colorless transparency of this high refractive-index optical material [A] was observed. The properties of this high refractive-index optical material [A] are shown in Table 1.

Reference example 2

A mixture of 50 parts by weight of bis-(2-methacryoylthioethyl)sulfide, 40 parts by weight of styrene, 10 parts by weight of acrylonitrile, 0.1 part by weight of 2,2'-azobis-(2,4-dimethylvaleronitrile) and 0.1 part by weight of 1,1'-azobis(cyclohexane-1-carbonitrile) was poured into a mold in the same manner as with Reference Example 1, and after heating at 50 °C for 3 hr, the temperature was increased slowly over a period of 2 hrs time to 110 °C, and this was heated to polymerize ~~and to form a hard coat layer~~ at 110 °C for a further 2 hrs time. The high refractive-index resin substrate [b] obtained (thickness 3 mm) was colorless and transparent.

Embodiment 2

A high refractive-index optical material [B] was obtained from the high refractive-index resin substrate [b] obtained in Reference Example 2 by the same method as used for Embodiment 1. No change in the colorless transparency of this high refractive-index optical material [B] was observed. The properties of this high refractive-index optical material [B] are shown in conjunction with Table 1.

Embodiment 3

After the high refractive-index resin substrate [b] obtained in Reference Example 2 was washed in isopropyl alcohol, a polyfunctional acrylic hard coating agent (FujiHard, Fujikura Kasei Co., Ltd.) was applied by dipping at a withdrawal rate of 20 cm/min. After the plate was dried for 5 min under infrared radiation and cooled, it was irradiated for 1 min under a UV lamp, forming a hard coat layer to obtain the high refractive-index optical material [C]. This high refractive-index optical material [C] was colorless and transparent. The properties of this high refractive-index optical material [C] are shown in conjunction with Table 1.

Embodiment 4

After the high refractive-index resin substrate [b] obtained in Reference Example 2 was washed in isopropyl alcohol, a zirconium oxide hard coating was applied by vacuum deposition, to form a hard coat layer and obtain the high refractive-index optical material [D]. This high refractive-index optical material [D] was colorless and transparent. The properties of this high refractive-index optical material [D] are shown in conjunction with Table 1.

Comparison Example 1

The high refractive-index resin substrate [a] obtained in Reference Example 1 was taken as high refractive-index optical material [A'] for comparison use, and the properties are shown in conjunction with Table 1.

Comparison Examples 2-4

Additionally, polycarbonate PC and diethylene glycol bis-allyl carbonate ADC resin substrates were used instead of the high refractive-index resin substrate [a] of Embodiment 1, and the same operation is repeated as in Embodiment 1 to obtain optical materials [A'] [B'] and [B'] [C'], and moreover a poly(methylmethacrylate) PMMA resin substrate was used instead of the high refractive-index resin substrate [b] of Embodiment 3, and the same operation is repeated as in Embodiment 3 to obtain optical material [C'] [D']. The respective properties are shown in conjunction with Table 1.

Reference Examples 3-15

The composition of the polymerizable monomer components in Reference Example 2 is shown in Table 2, and in addition, the same process as in Reference Example 2 was repeated to obtain high refractive-index resin substrates [c]-[o].

Embodiments 5-17

Using the high refractive-index resin substrates [c]-[o] obtained in Reference Examples 3-15, the high refractive-index optical materials [E]-[Q] were obtained by forming a hard coat layer as shown respectively in Table 2, and the respective properties are also shown in Table 2. Furthermore, the methods used with each of the hard coating agents for forming the hard coat layer follow the methods used in Embodiments 1-4.

Table 1

	High refractive-index optical material	High refractive-index resin substrate	Composition of polymerizable monomers [parts by weight]	Refractive index	Hard coating agent used for the hard coat layer	Total light transmission (%)	Pencil hardness	Scratch resistance	Heat resistance	Adhesion
Embodiment 1	[A]	[a]	BMTE 100	1.608	Thermosetting silicone	92	8H	A	O	O
" 2	[B]	[b]	BMTES 50 Si 40 AN 10	1.596	Thermosetting silicone	91	8H	A	O	O
" 3	[C]	[b]	BMTES 50 Si 40 AN 10	1.596	UV-cured acryl	91	8H	A	O	O
" 4	[D]	[b]	BMTES 50 Si 40 AN 10	1.596	Thermosetting silicone	91	8H	A	O	O
Comparison Example 1	[A'] for comparison use	[a]	BMTES 50 Si 40 AN 10	1.596	-----	92	4H	B	O	-
" 2	[B'] for comparison use	PC Polycarbonate		1.591	Thermosetting silicone	89	2H	B	O	Δ
" 3	[C'] for comparison use	ADC resin diethylene glycol bis-allyl carbonate	bis-allyl carbonate	1.501	Thermosetting silicone	92	8H	A	O	O
" 4	[D'] for comparison use	PMMA methylacrylate		1.493	UV-cured acryl	92	7H	A	X	O

Table 2

	High refractive-index optical material	High refractive-index resin substrate	Composition of polymerizable monomers [parts by weight]	Refractive index	Hard coating agent used for the hard coat layer	Total light transmission (%)	Pencil hardness	Scratch resistance	Heat resistance	Adhesion
Embodiment 5	[E]	[c]	BMTE 70 Si 20 AN 10	1.601	Thermosetting silicone	91	8H	A	O	O
“ 6	[F]	[d]	BMTE 60 Si 20 AN 20	1.609	“	90	8H	A	O	O
“ 7	[G]	[e]	BMTE 50 Si 20 AN 30	1.595	UV-cured acryl	91	8H	A	O	O
“ 8	[H]	[f]	BMTEE 60 Si 20 AN 20	1.595	“	91	8H	A	O	O
“ 9	[I]	[g]	BMTEE 50 Si 40 AN 10	1.585	Thermosetting silicone	91	8H	A	O	O
“ 10	[J]	[h]	BMTEEE 50 Si 40 AN 10	1.573	“	90	7H	A	O	O
“ 11	[K]	[i]	BMTETE 50 Si 40 AN 10	1.598	“	91	7H	A	O	O
“ 12	[L]	[j]	BMTES 30 SBzMA 50 Si 10 AN 10	1.608	“	90	7H	A	O	O
“ 13	[M]	[k]	BMTEEE 50 Si 30 MCA 20	1.565	“	90	8H	A	O	O
“ 14	[N]	[l]	BMTEEE 50 Si 30 MTMA 20	1.578	“	91	8H	A	O	O
“ 15	[O]	[m]	BMTMB 30 Si 30 BzMA 30 TeTDMA 10	1.584	“	90	8H	A	O	O
“ 16	[P]	[n]	BMTES 50 BMTEEE 30 Si 20	1.597	“	91	7H	A	O	O
“ 17	[Q]	[o]	BMTES 100	1.616	“	91	8H	A	O	O

(Note) The evaluations of properties were carried out as below.

- Refractive index Measured using an Abbe refractometer.
- Total light transmittance Measured using a turbidimeter.
- Pencil hardness Measured according to JIS K-5400.
- Scratch resistance Determined by scratching the surface with #10000000 steel wool using the criteria given below
 - A Entirely unscratched even after vigorous abrasion, faintly scratched.
 - B Scratched after vigorous abrasion.
 - C Scratched.
- Heat resistance Placed in a hot-air dryer at 120 °C for 3 hrs, and afterward any deformation and the degree of discoloration are observed. A ○ indicates completely undeformed and no discoloration, and an × indicates that deformation was observed.
- Adhesion A cross cut test (cellophane tape peel-off) was carried out, no peel-off is indicated with a ○, partial peel-off is indicated with a △.

Furthermore, the abbreviations used in the column of the table for the polymerizable monomer composition indicate the following respective polymerizable monomers.

BMTE 1,2-bis-(Methacryloylthio)ethane
 BMTEE bis-(2-Methacryloylthioethyl) ether
 BMTES bis-(2-Methacryloylthioethyl) sulfide

BMTEEE	1,2-bis-(2-Methacryloylthioethoxy)ethane
BMTMB	1,4-bis-(Methacryloylthiomethyl)benzene
BzMA	Benzyl methacrylate
St	Styrene
TBPMA	2,4,6-Tribromophenyl methacrylate
Br ₄ BMEPP	2,2-bis-(3,5-Dibromo-4-methacryloyloxyethoxyphenyl)propane
MTMA	S-Methylthio methacrylate
SBzTMA	S-Benzylthio methacrylate
AN	Acrylonitrile
TeEDMA	Tetraethyleneglycol dimethacrylate
MCA	Methyl 2-chloroacrylate

Patent applicant Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.